

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

German Patent Office

Intern. Class: C08 F 20/38

Patent Disclosure

DE 33 21 502 A1

File number: P 33 21 502.2
Date of application: June 15, 1983
Date of disclosure: December 20, 1984

Applicant: Chemische Werke Hüls, 4370 Marl, DE

Inventor: Küpper, Friedrich-Wilhelm, Dr.;
Höving, Heinrich, 4370 Marl, DE

Polymeric ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols and process for their production

Subject of the invention are polymeric ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols of the general formula I

Formula

whereby $m = 0$ or 1 , $n = 1$ to 3 , $R' =$ aromatic rest, $R' = H$ or CH_3 , and $x = 50$ to $5,000$, as well as their copolymers, for example, with acrylic esters or styrene. The corresponding ester of the acrylic acid or methacrylic acid is radically polymerized for their production with aromatic thioether alcohols with the addition of azo-initiators or peroxide initiators.

- 1 -

Patent Claims:

1. Polymeric ester of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols of the general formula I

Formula I

represented by $m = 0$ or 1 , $n = 1$ to 3 , $R =$ aromatic rest, $R' = H$ or CH_3 , and $x = 50$ to $5,000$, as well as the copolymers of these kind of monomers with acrylic esters or styrene.

2. Polymeric ester of acrylic acid and methacrylic acid of Formula I according to Claim 1, whereby m stands for 0 , $n = 1$ to 3 , $R =$ phenyl, and $R' = H$ or CH_3 .
3. Copolymers of esters of acrylic acid and methacrylic acid of Formula I according to Claim 1, whereby m stands for 0 , $n = 1$ to 3 , $R =$ phenyl, and $R' = H$ or CH_3 , with acrylic ester or styrene.
4. Process for the production of polymers made of esters of acrylic acid and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols, which can be produced by addition of at least one and at the most three ethylene oxide molecules to aryl mercaptans and aryl methyl mercaptans, and are structured according to following general formula

Formula

($m = 0$ or 1 , $n = 1$ to 3 , $R =$ aromatic rest), characterized by radically polymerizing the monomers of the general formula

Formula

(with m , n , R as described above, $R' = H$, CH_3), possibly in the presence of acrylic ester or styrene with the addition of azo initiators or peroxide initiators.

- 2 -

5. Process according to Claim 4, characterized by using for the polymerization thioether alkylacrylates or methacrylates of oxethylates of thiophenols, which contain 1 to 3 ethylene oxide units.
6. Process according to Claim 4 and 5, characterized by preferably using initiators containing azo-group.

- 3 -

Aromatic thioether oxy ethylate ester of acrylic acid and methacrylic acid polymers and process for their production

The subject of the invention are novel polymers of esters of acrylic and methacrylic acid with aromatic thioether alcohols, which can be produced by addition of at least one and at the most three ethylene oxide molecules to aryl mercaptans and aryl methyl mercaptans, and a process for producing said sulfur-containing polymers, after the monomers of the general formula

Formula

(with $m = 0$ or 1 ; $n = 1$ to 3 ; $R' = H, CH_3$; $R =$ aromatic rest) are converted as such into homopolymers, or in the presence of suitable co-monomers into copolymers by addition of azo initiators or peroxide initiators in a radical polymerization in solution, in bulk, or in an emulsion.

It is known that the properties of a polymer can be significantly influenced by the presence of heteroatoms in the alkyl group of alkyl acrylates. For example, several of the alkoxy alkyl acrylates synthesized by Rehberg and collaborators (US-PSS 23 96 434, 24 58 888, and J. Org. Chem. 14 (1949), P. 1094 ff) find use as comonomers in the production of polyalkylacrylates in order to increase the resistance of these types of rubbers towards hydrocarbon oils, which decreases with increasing length of the alkyl rest, without causing the properties improved by the longer alkyl rest to significantly deteriorate at lower temperatures (J. Lawler et al., Rubber Age 100, (1968) 6, p 47 ff., or R. D. DeMarco, Gummi, Asbest, Kunststoffe 32 (1979) 9, p. 588).

- 4 -

The same goal – namely the reduction of swelling of polyacrylate rubbers in hydrocarbons while maintaining the excellent low temperature characteristics – has been attempted by the introduction of perfluoroalkyl groups (F. A. Bovey et al., J. Polym. Sci., 15 (1955), 520 or 537), as well as by cyanthia alkyls (J. H. Prager et al., J. Polymer Sci., Part A, 2 (1964) 1941) and by alkylthioalkyl rests of different lengths (R. M. McCurdy et al., J. Polym. Sci., Part A, 2 (1964) 1185).

Sulfur-containing polymeric thioester of (meth)acrylic acid have also been described already. A better oil solubility of polymers used as motor oil additives is supposedly achieved by the presence of sulfur, which can be obtained from different monomeric alkyl and aryl thioacrylates or thiomethacrylates. The monomers can be obtained by conversion of β -chloro-propionic acid chloride with appropriate mercaptans to thioalkyl or thioaryl esters while giving off halogen hydrocarbons from this intermediate according to the process of US-PS 24 75 246.

Polymeric thioester with a thio-carboxyl group as joining link between the main polymer chain and the alkyl groups of various structures in the side chains of comb-shaped polymers have also been obtained after a cumbersome and therefore costly monomer synthesis (using α,β -dibromopropionic acid chloride and dehalogenating the α,β -dibromopropionic acid thioester created by the conversion with mercaptans with sodium iodine) in bulk or emulsion polymerizations (C. S. Marvel, S. L. Jacobs et al., J. Polymer Sci. 19 (1956) 59).

- 5 -

Copolymers of these alkylthioacrylates with a whole series of vinyl monomers such as styrene, acrylonitrile, vinylacetate, methylacrylate, maleic acid anhydride, and butadiene are known.

In contrast to poly(alkylthioacrylates, poly(alkylthiomethacrylates) with primary and secondary alkyl groups tend to crosslink so much that mostly insoluble homo and copolymers are obtained as soon as a conversion of more than 20 to 25% of the used monomer is achieved (G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4308). The undesired crosslinking occurring at these low conversions and thereby at economical unfavorable levels is attributed to the presence of hydrogen atoms at the carbon atom in the immediate vicinity to the thioester group, since this kind of crosslinking does neither occur with tert.butylmercaptomethacrylate nor with acrylthiomethacrylates. The copolymers are provided with higher heat resistance by copolymerization with methylmethacrylate. The poor yield obtained in the synthesis of the monomers according to known methods (G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 2509) by conversion of methacrylic acid chloride with sodium mercaptides, but also by the synthesis of thioacrylic acid ester from acrylic acid chlorides and lead mercaptides (G. Braude, J. Org. Chem. 22 (1957) 1675), limits broad technical use of the material.

The cause of the poor yield in the synthesis of alkyl or arylthio(meth)acrylates is not only the undesired, premature polymerization of monomers, but especially the addition of mercaptides to activated C=C double bonds (for example, C. D. Hurd et al., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2328), which can easily occur.

- 6 -

This explains why in some cases deviations had to be used for establishing the C-S bond in order to protect the (meth)acrylic acid-C=C- bond.

The Diels-Adler reaction of (meth)acrylic acid chloride with cyclopentadiene to biscycloheptencarbonylchloride and its conversion with aryl(alkyl)mercaptans to thioester, from which cyclopentadiene can be thermally separated (DE-OS 32 06 775), has been used for the same reason and is also limited as a method to the production of high value thio(meth)acrylates.

The monomers with a thioester bond obtained by these various methods can be converted with common initiators according to a radical mechanism into comb-shaped polymers. It is of disadvantage in some cases that these polymers exhibit higher softening points than the corresponding acrylates that are free of sulfur (C. S. Marvel et al., J. Polym. Sci. 19 (1956) 59, as well as G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4308), and, as mentioned, tend strongly in part towards crosslinking in the series of methacrylates. It is further of disadvantage that thioester are split under the influence of alkali materials basically always with liberation of malodorous mercaptans (for example, G. Braude, J. Org. Chem. 22 (1957) 1676). The nuisance from odor can therefore not be prevented in the processing of polymers with these kinds of groups, which come off relatively easily and has to be considered - in unfavorable circumstances - even in the finished product containing polythioester. Considering the known toxicity of mercaptans (Patty's Industrial Hygiene and Toxicology (1981) Vol. 2A, p 2062 ff), this is a serious handicap in the quest of using large amounts of material, which would enable a particularly economic production of different components.

- 7 -

The different disadvantages of the methods according to the state of the art for the production of monomeric and polymeric thioester of the acrylic and methacrylic acid - such as the use of expensive and partially reactive starting materials, the necessity to isolate the intermediates with a protected vinyl group, the tendency of some polymers towards crosslinking, and instability against basic agents - have not been known for comb-shaped polymers with thioether bonds.

Poly(alkylthioalkyl acrylates) have been mentioned in US-PS 31 09 021, and have been characterized later on by other authors in a series of cases in regard to their application technological and physical properties of interest (R. M. McCurdy, J. H. Prager, J. Polym. Sci. A 2 (1964) 1185). For instance, although these polymers feature somewhat increased glass transition temperatures compared to the poly(alkylacrylates) that are free of sulfur, however the increase is clearly below that of the analogous poly(alkoxy alkylacrylates). The glass transition temperatures are also far below the softening points of polythiomethacrylates, for which also an increase has been determined like for the polythioacrylates compared to the analogous material free of sulfur and containing oxygen. On the other hand, to produce the necessary monomers, the thioalkanols obtained from ω -chloroalkanols and mercaptans have to be converted in benzene at low temperatures with the relatively instable and also physiologically hazardous acrylic acid chloride, whereby the yield drops significantly with higher molecular weight of the component, i.e. with increasing chain length of the alkylthioalkyl group.

The production of monomeric alkylthioalkylester that can be polymerized with α,β -unsaturated monocarbonic acids of alkylthioalkanols with 3 to 30 (preferably 8 to 15) carbon atoms without the use of expensive and otherwise difficult to handle chlorides of said monocarbonic acids, as well as the esterification of esters of said carbonic acids with the alkylthioalkanols is also claimed in US-PS 31 09 021.

- 8 -

Since the known, sulfur-containing polyacrylates exhibit the listed disadvantages, the desire exists for components with more favorable properties from monomers that can be obtained easier. This resulted in the task to find these kinds of polymers.

Since these polymers are new, the task of the invention also consisted in developing a process which allows for the production of these kinds of poly(thioetheralkyl(meth)acrylates) with aromatic groups in the side chain of the polymer.

This task is solved according to the invention by the statements provided in the patent claims, namely by converting the also not previously described monomers with a polymerizable acrylic acid or methacrylic acid group and a thioetheralcohol, which can be produced by addition of at least one and at the most three ethylene oxide molecules to acryl mercaptans and aryl methyl mercaptans, as an ester component according to known methods of a radical polymerization with the addition of suitable initiators in bulk, in solution, or in emulsion into new homo polymers – or in case of the presence of suitable comonomers such as radically polymerizable vinyl components, for example acryl and methacrylic acid ester, acrylonitrile, vinyl acetate, and styrene, into copolymers.

- 9 -

The polymerizable monomers have the general formula

Formula

in which $m = 0$ or 1 , preferably 0 , $n = 1$ to 3 , $R' = H$ or CH_3 , and R is an aromatic rest such as phenyl or naphthalene group, preferably a phenyl group that can possibly contain substituents such as, for example, alkyl groups or chlorine atoms, which do not hinder the production of the monomers. Polyacrylates and polymethacrylates of thioetheralcohols are preferred, which are created by oxyethylation of thiophenols.

The polymerizations can be carried out in bulk, in solution, or in emulsion (Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Vol. XIV/1 (1961) p. 1010 ff.) or H. Rauch-Puntigam, T. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen: (Springer Publishing Co., 1967). It is surprising that no crosslinking occurs during the polymerization despite the fact that the aliphatic segment is in the vicinity of the sulfur atom in the monomer.

Organic components are considered as solvents, which dissolve the monomers, and if possible, also the polymers, and which do not interfere in the course of the polymerization by transfer or chain termination reactions, and which can be easily removed after the polymerization is finished, for example, aliphatic and aromatic hydrocarbons as well as carbonic acid ester. The solution polymerization is applied when sufficiently high molecular weights of about 15,000 to 500,000 are to be achieved for the

intended application at typical concentrations of 30 to 60 %.

- 10 -

The known initiators for radical polymerization with peroxide, hydro peroxide, or azo groups such as, for example, dibenzoylperoxide, dilauroylperoxide, or azodiisobutyronitrile (AIBN), can be used for the solution polymerization and for the bulk polymerization, which is often difficult to control due to the liberated heat of reaction. Especially preferred is azodiisobutyronitrile. The amount of initiator depends on the targeted molecular weight and ranges between 0.005 and 2%, preferably between 0.05 and 0.5% relative to the amount of monomer utilized. Since the dissociation rate of these kinds of initiators is temperature and in part solvent dependent, an optimum amount has to be determined for the particular case considering the intended course of the reaction and the reaction temperatures. The reaction temperatures are to be chosen based on the selected initiator. The process is preferably carried out between 50 to 100 °C.

The production of homo- and copolymers by emulsion polymerization is often advantageous. Alkyl sulfates (such as sodiumstearyl sulfonates), but also alkyl sulfates (such as sodiumlaurylsulfate) as well as salts of aliphatic carbonic acids (such as sodium laureate or sodium palmitate) at a concentration of 0.3 to 3 %w, preferably between 0.5 to 2.0 %w (relative to the amount of monomer used) are suitable as emulsifiers. Also, water soluble components typical in emulsion polymerization are suitable as catalysts such as persulfates, possibly combined with a reducing agent (such as water soluble bisulfite), hydrogen peroxide, possibly combined with a reducing agent (such as bisulfite, hydrazine, or ascorbic acid); combinations of said catalysts can also be utilized, possibly in the presence of activated additives (such as copper salts, which might have to be complexed first).

- 11 -

Also, water soluble azo initiators (such as 2,2'-azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochloride) or similar components described in the literature (for example, Nuyken, Kerber, Makromol. Chem. 179 (1978) 2845) can be used. Water-soluble azo initiators are preferred among the listed initiators, especially 2,2'-azobis-[2-amidinopropan]-dihydrochloride. The typical concentrations are applied, i.e. 0.05 to 1 % in general, preferably 0.1 to 0.5 %w. The temperature during the emulsion polymerization ranges in general from 35 to 90 °C, preferably 50 to 70 °C. The phase ratio monomer/water can be in the range from 1 : 10 to 1 : 1.5.

All polymerizations are preferably conducted in the absence of air or oxygen, whereby additionally a pH-value has to be maintained in case of emulsion polymerization at which the emulsifiers remain active.

The novel sulfur-containing polymers of ester of the acrylic acid and methacrylic acid produced by the process of this invention have the general formula:

Formula

in which $m = 0$ or 1 , preferably 0 , $n = 1$ to 3 , and R is an aromatic rest such as phenyl or naphthalene group, preferably a phenyl group that can possibly contain substituents such as, for example, alkyl groups or chlorine atoms, $R' = H$ or CH_3 , and $x = 50$ to 5000 , especially

- 12 -

Poly-[2-phenylmercaptoethylacrylate]
 Poly-[2-(2'-phenylmercaptoethoxy)-ethylacrylate]
 Poly-[2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylacrylate]
 Poly-[2-phenylmercaptoethylmethacrylate]
 Poly-[2-(2'-phenylmercaptoethoxy)-ethylmethacrylate]
 Poly-[2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylmethacrylate]

as well as copolymers, for example, with (meth)acrylic acid ester or styrene.

The polymeric acrylic acid ester and methacrylic acid ester of aromatic thioetheralcohols exhibit surprisingly high refractive indices and at the same time low glass transition temperatures. The unexpectedly high thermal stability is also remarkable. Another advantage that is not anticipated for the polymers of this invention is that aliphatic mercaptans are practically not crosslinked in contrast to polymethacrylates. They can be equipped with stabilizers and other additives and are suitable because of their particularly properties for various applications:

For example, the copolymers obtained from suitable comonomers can be used for the production of polymeric optical parts due to the high refractive index of the monomers. On the other hand, polymers of this invention can be utilized for the protection of surfaces, whereby the thioether group is expected to exhibit a fungicidal effect that should last for a long time due to the high molecular weight.

The molecular weights of the polymers from the examples were measured by gel permeation chromatography as THF solutions in polystyrene gel, whereby the evaluation was carried out with the help of certified polystyrene calibration samples.

- 13 -

The structure of the novel polymers was verified by NMR-spectroscopy based on the position and the intensity relationships of the signals.

The glass transition temperature was determined by the DSC method.

Indications of the thermal stability of the polymers were obtained with the help of thermogravimetric methods (in nitrogen atmosphere).

Monomers were exclusively used in the polymerization experiments that are described in the following having content of less than 2.5% (determined by gas chromatography) of mixed additives of homologues with higher or lower degree of oxyethylation.

Example 1

Synthesis of oxethylates of thiophenols, of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate, and of poly-[2-phenylmercaptoethylacrylate].

a) Synthesis of oxethylates of thiophenols

1.668 kg of thiophenols are placed in a 5 l autoclave, and then 1.3 g sodium hydroxide is suspended in it. The mixture is heated up to 130 – 140 °C while mixing and 1.332 kg of ethylene oxide are added at a maximum of 2 bar. After the reaction is finished, the system is cooled and an amount of acetic acid equivalent to the basic catalyst is added, and the mixture of the created oxethylates is next separated from the sodium acetate in a Rotavap. The oxethylates with 1 to 3 ethylene oxide units formed by ethylene oxide addition to thiophenols can be separated by fractionation in a column filled with metal filler bodies (3 x 3 mm) into the individual thioetheralcohols:

- 14 -

2-[phenylmercapto]ethanol (TPEO1); Bp 140 ° /10 mbar; $n_D^{20} = 1.5920$;
 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethanol (TPEO2); Bp 112 ° /0.09 mbar; $n_D^{20} = 1.5658$;
 2-[2'-[2''-phenylmercaptoethoxy]ethoxy]ethanol (TPEO3); Bp 135 ° /0.02 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5489$.

b) Synthesis of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate

2 mole (308.6 g) of 2-phenylmercaptoethanol (TPEO1), 8 g 2,2'-methylene-bis(6-tert.butyl-4-methyl-phenol) (BKF), and 5 g copper powder are placed in a 3-neck flask equipped with an internal thermometer, capillary, and reflux column (30 cm in length; 3 x 3 mm metal filler bodies). A vacuum is pulled on the apparatus several times after addition of 5 mole (500 g) ethylacrylate and 10 cm³ titaniumtetrabutylate and the vacuum is always broken with an inert gas (nitrogen or argon). Afterwards the pressure is adjusted in the apparatus to about 280 mbar and the content is heated in an oil bath. The boiling capillary is covered with inert gas. An ethanol/ethylacrylate azeotrope comes off the head of the column. One can avoid exceeding a sump temperature of 75 °C by lowering the pressure during the reaction to about 210 mbar. After an analysis by gas chromatography indicates that the thioetheralcohol employed has been mostly converted

(after about 12 hours of reaction time), 250 g dibenzylbenzene or silicone oil are added to the reaction mixture, unreacted ethylacrylate is removed by lowering the pressure, and the remaining residue is freed of non-volatile components by a suitable distillation device. A small amount of stabilizer (for example, between 5 and 100 mg BKF) is placed into the flask. The purity of the obtained distillate is determined by gas chromatography (97.9%).

- 15 -

Yield: 375 g 2-[phenylmercapto]ethylacrylate (TPEO1AC) (= 88.2 % of theor.);
Bp. 100 °/0.05 mbar; $n_D^{20} = 1.5581$.

c) Polymerization of 2-[phenylmercapto]ethylacrylate (TPEO1AC)

25 g 2-[phenylmercapto]ethylacrylate] (Bp. 100 °C/0.05 mbar, $n_D^{20} = 1.5581$) are dissolved in 50 ml acetic acid ethyl ester in a 250 ml three-neck flask with reflux cooler and inert gas supply and mixed with 23 mg azodiisobutyronitrile (Abbrev. AIBN). The content is heated while mixing in a nitrogen atmosphere to about 80 °C. As soon as the reaction starts, the added heater is temporarily removed. When signs are noticed that the heat of polymerization becomes less (after 5 to 10 minutes), the reaction mixture is further kept at 80 to 90 °C for an additional 3.5 hours. Afterwards the created polymer is precipitated out in an excess of isopropyl alcohol and isolated, and the acetic acid ethyl ester used as solvent is further removed under an inert gas. The remaining polymer, mostly a tacky residue is boiled twice for at least 3½ hours in 100 ml of isopropyl alcohol each to remove any possible unreacted monomers, but also oligomers with low molecular weight. The isopropyl alcohol is poured off each time after it cooled down. The polymer residue is dried at 50 °C in vacuum for at least 4 hours and freed of any remaining solvent residual before the different physical test are conducted to characterize the novel polymer.

Yield: 22.5 g poly-[2-phenylmercaptoethylacrylate] (= 90% of theor.).

- 16 -

The structure has been confirmed by the H^1 -NMR spectrum taken in Deuterio-dimethylformamide:

H (aromat.)	7.30 ppm, H(CH/CH ₂ /CH ₃) 2.48/1.71- ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.21 ppm
H (-SCH ₂ -)	3.19 ppm

At a molecular weight M_w of 310,000 ($M_n = 63,400$; polydispersity index $U = 3.9$), the polymer exhibits a glass transition temperature of $T_g = -13$ °C, a refractive index $n_D^{20} = 1.5998$ (Abbe-number 31.1), and a decomposition region from 371 to 426 °C (in thermogravimetric test in nitrogen).

Comparable results are obtained when the created polymer is purified by recrystallization (acetic acid/isopropyl alcohol).

Example 2

Poly-[2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylacrylate]

8.14 g 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylacrylate (Bp. 137 °C/0.02 mbar; $n_D^{20} = 1.5469$) are dissolved in 30 ml acetic acid ethyl ester according to the method described in Example 1c, and polymerized after addition of 26.6 mg AIBN as initiator and processed (duration of polymerization: 4 hours).

Yield: 7.6 g polymer (i.e. 93% of theor.).

¹H-NMR (in deuterated dimethylformamide)

H (aromat.)	7.29 ppm, H(-OCH ₂ -) 3.60 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.17 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 2.44/1.78/- ppm
H (-SCH ₂ -)	3.12 ppm

The polymer has a molecular weight of $M_w = 71,500$ ($M_n = 15,000$; $U = 3.8$), a glass transition temperature of $T_g = -25$ °C, a refractive index $n_D^{20} = 1.5734$, (Abbe-number 33.6), and a degradation range of 360 to 444 °C (in nitrogen).

- 17 -

Example 3

Poly-[2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylacrylate]

10.47 g 2-[2'-2''-phenylmercaptoethoxy]ethoxy]ethylacrylate (Bp. 167 °C/0.1 mbar; $n_D^{20} = 1.5352$) are dissolved in 50 ml acetic acid ethyl ester according to the method described in Example 1c, and polymerized after addition of 18.2 mg AIBN as initiator. 9.1 g polymer (= 87 % of theor.) is isolated after processing.

¹H-NMR (in tetrachloridemethane)

H (aromat.)	7.15 ppm, H(-OCH ₂ -) 3.52 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.08 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 2.30/1.65/- ppm
H (-SCH ₂ -)	2.97 ppm

The polymer has a molecular weight of $M_w = 63,400$ ($M_n = 17,100$; $U = 36.1$), a glass transition temperature of $T_g = -34$ °C, a refractive index $n_D^{20} = 1.5617$, (Abbe-number 35.1), and a degradation range of 362 to 443 °C (in nitrogen).

Example 4

Poly-[2-phenylmercaptoethylmethacrylate]

9.0 g 2-phenylmercaptoethylmethacrylate (Bp. 102 °C/0.03 mbar; $n_D^{20} = 1.5510$) are dissolved in 30 ml acetic acid ethyl ester according to the method described in Example 1c, mixed with of 24.4 mg AIBN and polymerized within 3½ hours. The polymer obtained after the processing (7.8 g = 85% of theor.) exhibits following properties after drying:

- 18 -

¹H-NMR (in deuterated chloroform)

H (aromat.)	7.25 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) -1.85/0.95 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.09 ppm,
H (-SCH ₂ -)	3.07 ppm

The polymer has a molecular weight of $M_w = 92,900$ ($M_n = 31,600$; $U = 1.9$), a glass transition temperature of $T_g = +24$ °C, a refractive index $n_D^{20} = 1.6039$, (Abbe-number 31.9), and a degradation range of 306 to 380 °C (in nitrogen).

Example 5

Poly-[2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylmethacrylate]

14.7 g 2-[2'-phenylmercaptoethoxy]ethylmethacrylate (Bp. 133 °C/0.07 mbar; $n_D^{20} = 1.5408$) are dissolved in 30 ml acetic acid ethyl ester according to the method described in Example 1c, and polymerized after initiation with 23.5 mg AIBN within 4.5 hours and is afterwards processed. 14.0 g of polymer are obtained (= 95% of theor.) that yield following data when tested:

¹H-NMR (in deuterated chloroform)

H (aromat.)	7.26 ppm, H(-OCH ₂ -) 3.58 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.05 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) -1.89/0.99 ppm
H (-SCH ₂ -)	3.15 ppm

The polymer has a molecular weight of $M_w = 232,000$ ($M_n = 56,900$; $U = 3.1$), a glass transition temperature of $T_g = -8$ °C, a refractive index $n_D^{20} = 1.5808$, (Abbe-number 34.9), and a degradation range of 309 to 386 °C (in nitrogen).

- 19 -

Example 6

Production of poly-[2-[2'-(2''-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylmethacrylate]

15.4 g 2-[2'-2''-phenylmercaptoethoxy]ethoxy]ethylmethacrylate (Bp. 159 °C/0.1 mbar; $n_D^{20} = 1.5327$) is dissolved in 30 ml acetic acid ethyl ester according to the method described in Example 1c, and polymerized after addition of 23.0 mg AIBN as initiator. 14.9 g polymer (= 897 % of theor.) is isolated after processing which are characterized as follows:

$^1\text{H-NMR}$ (in tetra chloromethane)

H (aromat.)	7.26 ppm, H(-OCH ₂ -) 3.60 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.07 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) -/1.87/1.00 ppm
H (-SCH ₂ -)	3.08 ppm

The polymer has a molecular weight of $M_w = 233,000$ ($M_n = 48,800$; $U = 3.8$), a glass transition temperature of $T_g = -33$ °C, a refractive index $n_D^{20} = 1.5579$, (Abbe-number 35.5), and a degradation range of 281 to 365 °C (in nitrogen).

Example 7

25.8 g 2-[phenylmercapto]ethylacrylate (gas chromatography purity of 93.1 %) is dissolved in 50 ml acetic acid ethyl ester according to the method described in Example 1c, and polymerized after addition of 22.3 mg dibenzoylperoxide as initiator. 5.7 g polymer (= 23.8 % of theor.) is obtained after 4 hours of polymerization at 90 to 100 °C and processed (in the manner described in Example 1c) with precipitation, boiling of the precipitate in isopropyl alcohol, and drying over several hours at 50 °C in vacuum. It exhibits following characteristic properties:

Molecular weight of $M_w = 1,020,000$ ($M_n = 42,800$; $U = 22.9$), glass transition temperature $T_g = -18$ °C, refractive index $n_D^{20} = 1.5971$, (Abbe-number 33.2)

$^1\text{H-NMR}$ (in chloroform)

H (aromat.)	7.4 ppm,
H (-COOCH ₂ -)	4.2 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 1.3 to 2.5 ppm
H (-SCH ₂ -)	3.1 ppm

Example 8

25 g 2-[phenylmercapto]ethylmethacrylate (gas chromatography purity of 98.5 %) is

polymerized in 50 ml acetic acid ester according to the method described in Example 1c with the addition of 18.2 mg dibenzoylperoxide within 4 hours at 90 to 100 °C, and the polymer is processed in the described manner. 3.7 g of polymer (= 15 % of theor.) is obtained having a molecular weight $M_w = 1,760,000$ ($M_n = 220,000$; $U = 7.0$), a glass transition temperature $T_g = +18$ °C, and a refractive index $n_D^{20} = 1.6018$, (Abbe-number 31.8). The assumed structure of the polymer is supported by the core-spin resonance spectrum:

¹H-NMR (in chloroform)

H (aromat.)	7.4 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 0.8 to 2.0 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.2 ppm,
H (-SCH ₂ -)	3.2 ppm

Example 9

4.8 g 2-[phenylmercapto]ethylacrylate (purity of 93.1 %) and 20.0 g styrene is copolymerized in 50 ml acetic acid ester according to the method described in Example 1c with the addition of 21.7 mg azodiisobutyronitrile (AIBN) at 85 to 90 °C.

- 21 -

10.4 g of polymer (= 42.5 % of theor.) are obtained after the typical processing having a molecular weight $M_w = 153,000$ ($M_n = 55,100$; $U = 1.8$), and a glass transition temperature $T_g = +67$ °C, and that consists according to core-spin resonance spectroscopic tests of a copolymer of styrene and 2-[phenylmercapto]-ethylacrylate:

¹H-NMR (in chloroform)

H (aromat.)	7.4; 7.2; 6.7 ppm, H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 1.0 to 2.5 ppm
H (-COOCH ₂ -)	about 3.8 ppm,
H (-SCH ₂ -)	about 2.7 ppm

The intensity ratio of aromatic protons from the styrene base unit and the ester-CH₂-groups corresponds to a ratio of the monomers utilized of 75 : 25.

Example 10

Example 9 is repeated with the difference that 20.1 g 2-[phenylmercapto]-ethylacrylate (purity: 93.1%) and 5.1 g styrene are copolymerized in the presence of 19.5 mg AIBN. In this case 17.8 g (74.8% of theor.) of polymer are obtained. It exhibits following characteristic properties: $M_w = 119,000$ ($M_n = 32,500$; $U = 2.7$), glass transition temperature $T_g = -7\text{ }^\circ\text{C}$, refractive index $n_D^{20} = 1.5978$ (Abbe-number 32.3).

 $^1\text{H-NMR}$ (in chloroform)

H (aromat.)	7.4; 7.2; 6.8 ppm
H (-COOCH ₂ -)	about 3.9 ppm,
H (-SCH ₂ -)	about 2.9 ppm
H (-CH/CH ₂ /CH ₃)	1.0 to 2.5 ppm

The intensity ratio of aromatic protons from the styrene base unit and the ester-CH₂-groups corresponds to a ratio of the monomers utilized of 21 : 79.

Example 11

Example 9 is repeated with the difference that 20.5 g 2-[phenylmercapto]-ethylacrylate (purity: 93.1%) and 5.1 g Butylacrylate in place of styrene are copolymerized in the presence of 18.8 mg AIBN as initiator. The polymer obtained after four hours of polymerization undergoes the typical processing and drying (23.7 g = 74.8% of theor.) and is characterized as follows: $M_w = 342,000$ ($M_n = 35,100$; $U = 8.8$), glass transition temperature $T_g = -30\text{ }^\circ\text{C}$, refractive index $n_D^{20} = 1.5663$ (Abbe-number 33.3).

 $^1\text{H-NMR}$ (in chloroform)

H (aromat.)	7.4; 7.2; 6.8 ppm;	H (-CH/CH ₂ /CH ₃)	0.8 to 2.5 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.3; 4.1 ppm,		
H (-SCH ₂ -)	3.2 ppm		

The intensity ratio of aromatic protons from the -SCH₂- base unit and the -CH₃-groups corresponds to a ratio of the monomers utilized of 81 : 19.

Example 12

Example 9 is repeated with the difference that 5.3 g 2-[phenylmercapto]-ethylacrylate (purity: 93.1%) and 20.0 g butylacrylate are copolymerized in the presence of 21.6 mg AIBN. In this case 22.8 g (91.4% of theor.) of polymer is obtained. $M_w = 299,000$ ($M_n = 61,500$; $U = 3.9$), glass transition temperature $T_g = -38\text{ }^\circ\text{C}$, refractive index $n_D^{20} = 1.4903$ (Abbe-number 49.0).

- 23 -

¹H-NMR (in chloroform)

H (aromat.)	7.4 ppm; H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 0.8 to 2.5 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.3; 4.1 ppm,
H (-SCH ₂ -)	3.2 ppm

The intensity ratio of aromatic protons from the -SCH₂- base unit and the -CH₃-groups corresponds to a ratio of the monomers utilized of 19 : 81.

Example 13

20.0 g 2-[phenylmercapto]ethylmethacrylate (TPEO1MAC; purity of 98.4 %) and 5.0 g Butylacrylate are copolymerized in 50 ml acetic acid ester according to the method described in Example 1c at 80 to 90 °C. Azodiisobutyronitrile (AIBN) is used as initiator 23.3 g of polymer (= 94.4 % of theor.) is obtained after five hours of polymerization. It exhibits following properties: molecular weight $M_w = 231,000$ ($M_n = 79,000$; $U = 1.9$), glass transition temperature $T_g = +4$ °C, refractive index $n_D^{20} = 1.5779$ (Abbe-number 34.0).

¹H-NMR (in chloroform)

H (aromat.)	7.4 ppm; H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 0.8 to 2.5 ppm
H (-COOCH ₂ -)	3.8 to 4.4 ppm,
H (-SCH ₂ -)	3.2 ppm

The intensity ratio of aromatic protons from the -SCH₂- base unit and the ester-CH₂-groups corresponds to a ratio of the monomers utilized of 80 : 20.

- 24 -

Example 14

Example 13 is repeated with the use of 5.0 g 2-[phenylmercapto]ethylmethacrylate (TPEO1MAC) and 20.2 g Butylacrylate, whereby 16.3 mg AIBN are utilized for initiation. The polymer is obtained after 5 hours of polymerization (18.9 g = 75.2% of theor.), followed by removal of the acetic acid ester, double-boiling in 75 ml isopropyl alcohol each, and drying (in vacuum at 50 °C). 100 ml of methanol are added to the isopropyl alcohol to complete the precipitation). Following characteristic values for the properties of the polymer have been determined: Molecular weight $M_w = 289,000$ ($M_n = 95,500$; $U = 2.0$), glass transition temperature $T_g = -31$ °C, refractive index $n_D^{20} = 1.4931$ (Abbe-number 44.8).

¹H-NMR (in chloroform)

H (aromat.)	7.4 ppm; H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 0.8 to 2.5 ppm
H (-COOCH ₂ -)	3.8 to 4.3 ppm,
H (-SCH ₂ -)	3.2 ppm

The intensity ratio of aromatic protons from the -SCH₂- base unit and the ester-CH₂- groups corresponds to a ratio of the monomers utilized of 23 : 77.

Example 15

Example 13 is repeated with the use of 5.0 g styrene (in place of butylacrylate), 20.0 g 2-[phenylmercapto]ethylmethacrylate, and 21.6 mg AIBN. 13.1 g of polymer is measured (= 53.1% of theor.) after the described processing. Following properties were determined: Molecular weight $M_w = 170,000$ ($M_n = 58,300$; $U = 1.9$), glass transition temperature $T_g = +35$ °C, refractive index $n_D^{20} = 1.6041$ (Abbe-number 31.8).

- 25 -

¹H-NMR (in chloroform)

H (aromat.)	7.1; 7.4 ppm; H (-CH/CH ₂ /CH ₃) 0.8 to 2.5 ppm
H (-COOCH ₂ -)	4.2 ppm,
H (-SCH ₂ -)	3.2 ppm

The intensity ratio of aromatic protons from the styrene base unit and the -SCH₂-thioether- group corresponds to a ratio of the monomers utilized of 42 : 58.

Example 16

76 weight parts (371.6 g) water, 0.24 weight parts C₁₂-/C₁₄-alkylbenzolsulfate (in form of a 12.5% solution), and 20 weight parts (100 g) 2-phenylmercaptoethylacrylate (TPEO1AC) are placed in a three-neck flask equipped with agitator, internal thermometer, and drip funnel with backflow condenser. The drip funnel is provided with a solution of 0.2 g 2,2'-azobis-(2-amidinopropane)-dihydrochloride in 20 g of water. 10 % (2.02 g) of this initiator solution is added to the monomer-water mixture and the content of the three-neck flask is heated within 25 minutes to 60 °C while mixing. After this temperature is reached, the rest of the initiator solution is added in portions (1.5 ml / 10 min) over 2 hours, and afterwards the created emulsion is kept for an additional 30 minutes at 60 °C. The white latex has a solids content of 19.7%, a surface tension of 49.5 mN/m, a turbidity of 41% (measured in a 0.025% solution), and a residual monomer content of 0.018%, i.e. the monomer used has almost completely been polymerized.

- 26 -

Example 17

Example 16 is repeated with the difference that in place of 2-phenylmercaptoethylacrylate 100 g of the corresponding 2-phenylmercaptoethylmethacrylate (TPEO1MAC) is used as monomer with otherwise unchanged reaction conditions. A white latex forms again by the conversion of this monomer with following characteristic properties: 19.8 % solids content; surface tension 51.1 mN/m; 25% turbidity; traces of residual monomer.

004173897

WPI Acc No: 1985-000777/198501

Aromatic thioether-oxy-ethylate ester(s) of (meth)acrylic acids -
polymers and copolymers with good optical and thermal properties

Patent Assignee: CHEM WERKE HUELS AG (CHEM)

Inventor: HOVING H; KUPPER F W

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3321502	A	19841220	DE 3321502	A	19830615	198501 B
DE 3321502	C	19850530			198523	

Priority Applications (No Type Date): DE 3321502 A 19830615

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3321502	A		27		

Abstract (Basic): DE 3321502 A

Novel polymers with a degree of polymn. of 50-5000 are obtd. by
polymn. in presence of an azo or peroxide initiator of an alkyl
oxyethyl thioether (meth)acrylate of formula (I).

$m=0$ or 1 ; $n=1-3$; R =an aromatic residue; and $R'=H$ or CH_3 .

Also claimed are copolymers of (I) with acrylic esters or styrene.
The thioether alcohol used in the prepn. of (I) is prepd. by addn. of
1-3 mols of ethylene oxide to an aryl- or arylmethyl-mercaptan.

USE/ADVANTAGE - Polymers of (I) have high retractive index combined
with low Tg. They also have high thermal stability and are not
crosslinked as are prior art thio(meth)acrylate copolymers. As optical
parts or, on account of their fungicidal properties, in protecting
castings.

O/O

Abstract (Equivalent): DE 3321502 C

Novel polymers with a degree of polymn. of 50-5000 are obtd. by
polymn. in presence of an azo or peroxide initiator of an alkyl
oxyethyl thioether (meth)acrylate of formula (I).

$m=0$ or 1 ; $n=1-3$; R =an aromatic residue; and $R'=H$ or CH_3 .

Also claimed are copolymers of (I) with acrylic esters or styrene.
The thioether alcohol used in the prepn. of (I) is prepd. by addn. of
1-3 mols of ethylene oxide to an aryl- or arylmethyl-mercaptan.

USE/ADVANTAGE - Polymers of (I) have high retractive index combined
with low Tg. They also have high thermal stability and are not
crosslinked as are prior art thio(meth)acrylate copolymers. As optical
parts or, on account of their fungicidal properties, in protecting
castings. (27pp Dwg.No.0/0)



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 21 502.2
㉔ Anmeldetag: 15. 6. 83
㉕ Offenlegungstag: 20. 12. 84

DE 3321502 A1

㉗ Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉘ Erfinder:

Küpper, Friedrich-Wilhelm, Dr.; Höving, Heinrich,
4370 Marl, DE

THE BRITISH LIBRARY

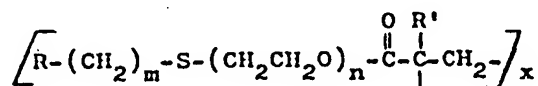
9 JAN 1985

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Polymere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen und Verfahren zu ihrer Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind polymere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen der allgemeinen Formel I

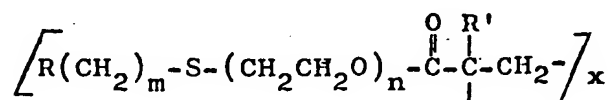


in der $m = 0$ oder 1 , $n = 1$ bis 3 , R' = aromatischer Rest, $R' = H$ oder CH_3 und $x = 50$ bis 5000 bedeuten, sowie deren Copolymere beispielsweise mit Acrylestern oder Styrol. Zu ihrer Herstellung polymerisiert man die entsprechenden Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen radikalisch unter Zusatz von Azoinitiatoren oder peroxidischen Initiatoren.

DE 3321502 A1

Patentansprüche:

1. Polymere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen der allgemeinen Formel I

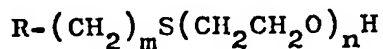


in der $m = 0$ oder 1 , $n = 1$ bis 3 , $R =$ aromatischer Rest, $R' = H$ oder CH_3 und $x = 50$ bis $5\,000$ bedeuten, sowie Copolymere derartiger Monomere mit Acrylestern und Styrol.

2. Polymere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure der Formel I nach Anspruch 1, in der $m = 0$, $n = 1$ bis 3 , $R =$ Phenyl und $R' = H$ oder CH_3 bedeuten.

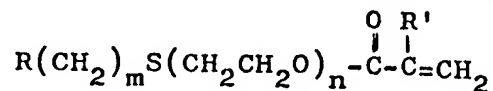
3. Copolymere aus Estern der Acrylsäure und Methacrylsäure nach Formel I nach Anspruch 1, in der $m = 0$, $n = 1$ bis 3 , $R =$ Phenyl und $R' = H$ oder CH_3 bedeuten, mit Acrylestern oder Styrol.

4. Verfahren zur Herstellung Polymerer aus Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen, die durch Addition von mindestens einem und höchstens drei Ethylenoxidmolekülen an Arylmercaptane und Arylmethylmercaptane hergestellt werden können und die die allgemeine Formel



(mit $m = 0$ oder 1 , $n = 1$ bis 3 , $R =$ aromat. Rest) besitzen,

dadurch gekennzeichnet,
daß man die Monomeren der allgemeinen Formel



5

(mit m, n, R wie oben, R' = H, CH₃)

gegebenenfalls in Gegenwart von Acrylestern oder
Styrol unter Zusatz von Azoinitiatoren oder per-
oxidischen Initiatoren radikalisch polymerisiert.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß man Thioetheralkylacrylate bzw. -methacrylate

15

von Oxethylaten des Thiophenols, die 1 bis 3

Ethylenoxideinheiten enthalten, zur Polymerisation
einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5,

20

dadurch gekennzeichnet,

daß als Initiatoren bevorzugt Azogruppen-haltige
Initiatoren verwandt werden.

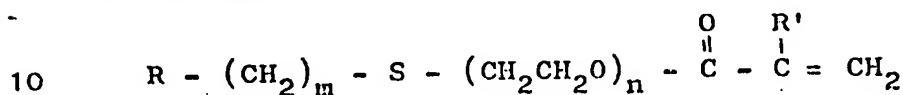
25

7

Polymere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit
aromatischen Thioetheralkoholen und Verfahren zu
ihrer Herstellung

Gegenstand der Erfindung sind neue Polymere aus Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit aromatischen Thioetheralkoholen, die durch Addition von mindestens einem und höchstens drei Ethylenoxidmolekülen an

- 5 Arylmercaptane und Arylmethylmercaptane hergestellt werden können, und ein Verfahren zur Herstellung dieser schwefelhaltigen Polymeren, nach dem man die Monomeren der allgemeinen Formel



(mit $m = 0$ oder 1 ; $n = 1$ bis 3 ; $R' = H, CH_3$; $R =$ aromatischer Rest)

- als solche in Homopolymere oder in Gegenwart von geeigneten Comonomeren in Copolymere überführt, indem man
 15 unter Zusatz von Azoinitiatoren oder peroxidischen Initiatoren eine radikalische Polymerisation in Lösung, in Masse oder in Emulsion durchführt.

- 20 Es ist bekannt, daß durch die Anwesenheit von Heteroatomen in den Alkylgruppen von Alkylacrylaten die Eigenschaften der Polymeren erheblich beeinflußt werden können. So finden einige der zunächst von Rehberg und Mitarbeitern synthetisierten Alkoxyalkylacrylate

- 25 (US-PSS 23 96 434, 24 58 888 und J. Org. Chem. 14 (1949) S. 1094 ff.) Verwendung als Comonomere bei der Herstellung von Polyalkylacrylaten, um die mit steigender Länge der Alkylreste abnehmende Beständigkeit derartiger Kautschuk-
 30 typen gegenüber Kohlenwasserstoffölen zu erhöhen, ohne die durch lange Alkylreste verbesserten Eigenschaften

bei tiefen Temperaturen wesentlich zu verschlechtern
(J. Lawler et al., Rubber Age 100 (1968) 6, S. 47 ff.;
T.M. Vial, Rubber Chem. and Technol. 44 (1971) 344;
W. Hofmann, Kautschuk und Gummi 35 (1982) 5, S. 378 ff.
5 oder R. D. De Marco, Gummi, Asbest, Kunststoffe 32
(1979) 9, S. 588). Das gleiche Ziel - die Herabsetzung
der Quellung von Polyacrylatkautschuken in Kohlen-
wasserstoffen bei Beibehaltung guter Tieftemperatur-
eigenschaften - wurde durch die Einführung von
10 Polyfluoralkylgruppen (F. A. Bovey et al., J. Polym. Sci.
15 (1955) 520 bzw. 537) sowie von Cyanthiaalkyl -
(J. H. Prager et al., J. Polym. Sci. Part A, 2 (1964)
1941) und von Alkylthioalkylresten unterschiedlicher
Länge (R. M. McCurdy et al., J. Polym. Sci. Part A, 2
15 (1964) 1185) angestrebt.

Schwefel enthaltende polymere Thioester von (Meth-)Acryl-
säure sind ebenfalls bereits beschrieben. So soll durch
die Anwesenheit des Schwefels eine bessere Öllöslichkeit
20 von als Schmieröladditiv eingesetzten Polymeren erreicht
werden, die aus verschiedenen monomeren Alkyl- und Aryl-
thioacrylaten bzw. -thiomethacrylaten gewonnen werden
können. Die Monomeren sind durch Umsetzung von β -Chlor-
propionsäurechlorid mit entsprechenden Mercaptanen zu
25 Thioalkyl- bzw. Thioarylestern und Halogenwasserstoff-
abspaltung aus diesen Zwischenverbindungen nach dem
Verfahren der US-PS 24 75 246 zugänglich.

Ebenfalls polymere Thioester mit einer Thiocarboxyl-
30 gruppe als Bindeglied zwischen Polymerhauptkette und
Alkylgruppen unterschiedlicher Konstitution in den
Seitenästen kammartiger Polymerer wurden nach umständ-
lichen und daher kostspieligen Monomersynthesen (unter
Verwendung von α, β -Dibrompropionsäurechlorid und
35 Dehalogenierung der bei der Umsetzung mit Mercaptanen
entstehenden α, β -Dibrompropionsäurethioester mit
Natriumjodid) durch Masse- bzw. Emulsionspolymerisation

erhalten (C. S. Marvel, S. L. Jacobs et al., J. Polym. Sci. 19 (1956) 59). Auch Copolymerisate dieser Alkylthioacrylate mit einer ganzen Reihe von Vinylmonomeren, wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Butadien, sind bekannt.

Im Gegensatz zu Poly-(alkylthioacrylaten) neigen Poly(alkylthiomethacrylate) mit primären und sekundären Alkylgruppen so stark zur Vernetzung, daß überwiegend unlösliche Homo- und Copolymere anfallen, sobald ein Umsatz von mehr als 20 bis 25 % der eingesetzten Monomeren erreicht wird (G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4308). Die bei derart niedrigen und damit wirtschaftlich uninteressanten Umsätzen eintretende unerwünschte Vernetzung wird auf die Anwesenheit von Wasserstoffatomen an dem Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Thiolestergruppe zurückgeführt, da eine derartige Vernetzung weder mit Tert.butylmercaptomethacrylat noch mit Arylthiomethacrylaten eintritt. Durch Copolymerisation mit Methylmethacrylat sollen Copolymere mit erhöhter Wärmebeständigkeit erhalten werden. Einer technischen Nutzung dieses Befundes stehen die schlechten Ausbeuten im Wege, die bei der Synthese der Monomeren nach dem bekannten Verfahren (G. Sumrell et al., J. Am. Chem. So. 80 (1958) 2509) durch Umsetzung von Methacrylsäurechlorid mit Natriummercaptiden, aber auch bei der Synthese von Thioacrylsäureestern aus Acrylsäurechlorid und Bleimercaptiden (G. Braude, J. Org. Chem. 22 (1957) 1675) erzielt werden. Ursache für die schlechten Ausbeuten bei der Synthese von Alkyl- bzw. Arylthio(meth-)acrylaten sind nicht nur unerwünschte vorzeitige Polymerisationen der Monomeren, sondern vor allem auch die leicht eintretende Addition von Mercaptiden an aktivierte C=C-Doppelbindungen (z. B. C. D. Hurd et al., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2328).

So ist es verständlich, daß die in einigen Fällen bereits geschilderten Umwege bei der Knüpfung der C-S-Bindung zum Schutz der (Meth-)Acrylsäure-C=C-Bindung gewählt werden mußten.

- 5 Auch das wohl auf die Herstellung sehr wertvoller Thio-(meth-)acrylate beschränkt bleibende Verfahren der Diels-Alder-Reaktion von (Meth-)Acrylsäurechlorid mit Cyclopentadien zu Bicycloheptencarbonylchlorid und dessen Umsetzung mit Aryl(alkyl)mercaptanen zu
10 Thioestern, aus denen Cyclopentadien thermisch abgespalten wird (DE-OS 32 06 775), ist aus dem gleichen Grund verwendet worden.

- 15 Die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Monomeren mit einer Thioesterbindung lassen sich mit den üblichen Initiatoren nach einem radikalischen Mechanismus in kammartige Polymere überführen. In manchen Fällen nachteilig ist dabei, daß diese Polymeren höhere Erweichungspunkte als die entsprechenden schwefelfreien
20 Acrylate aufweisen (C. S. Marvel et al., J. Polym. Sci. 19 (1956) 59 sowie G. Sumrell et al., J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 4308) und - wie erwähnt - in der Reihe der Methacrylate teilweise stark zu Vernetzung neigen. Nachteilig ist weiterhin, daß Thiolester bei Einwirkung
25 von Alkalien grundsätzlich unter Freisetzung der übelriechenden Mercaptane gespalten werden (z. B. G. Braude, J. Org. Chem. 22 (1957) 1676), Eine Geruchsbelästigung bei der Verarbeitung von Polymeren mit derartigen relativ leicht spaltbaren Gruppen ist daher nicht aus-
30 zuschließen und muß - unter ungünstigen Umständen - wohl auch für Polythiolester enthaltende Fertigteile in Betracht gezogen werden. Dies ist angesichts der bekannten Toxizität der Mercaptane (Patty's Industrial Hygiene and Toxicology (1981) Vol. 2 A, S. 2062 ff.)
35 ein ernst zu nehmendes Hindernis auf dem Wege zu großen Einsatzmengen, die eine besonders wirtschaftliche Herstellung vieler Verbindungen erst ermöglichen.

Die verschiedenen Nachteile der Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung von monomeren und polymeren Thioestern der Acryl- bzw. Methacrylsäure - wie Einsatz kostspieliger und teilweise reaktiver Ausgangsstoffe, Notwendigkeit der Isolierung von Zwischenverbindungen mit geschützter Vinylgruppe, Vernetzungsneigung mancher Polymerer und Unbeständigkeit gegenüber basischen Agenzien - sind bei kammartigen Polymeren mit einer Thioetherbindung nicht bekannt geworden.

5 Poly-(alkylthioalkylacrylate) sind in der US-PS 31 09 021 erwähnt und von anderen Autoren später in einer Reihe von Fällen hinsichtlich ihrer anwendungs- technisch interessanten physikalischen Eigenschaften charakterisiert worden (R. M. McCurdy, J. H. Prager, 10 J. Polym. Sci. A 2 (1964) 1185). So weisen diese Polymeren gegenüber schwefelfreien Poly-(alkylacrylaten zwar etwas erhöhte Glastemperaturen auf, doch liegen die Erhöhungen deutlich unter denen der analogen Poly-(alkoxyalkylacrylate). Die Glastemperaturen 15 liegen auch weit unter den Erweichungspunkten von Polythiomethacrylaten, bei denen ebenso wie bei den Polythiodacrylaten ein Anstieg gegenüber den schwefelfreien sauerstoffhaltigen Analogen festgestellt wird. Andererseits sind zur Herstellung der notwendigen 20 Monomeren die aus ω -Chloralkanolen und Mercaptanen erhältlichen Thiaalkanole mit dem recht unbeständigen, aber auch physiologisch nicht unbedenklichen Acrylsäurechlorid in Benzol bei tiefer Temperatur umzusetzen, wobei die Ausbeuten mit höherem Molgewicht 25 der Verbindungen, d. h. mit zunehmender Kettenlänge der Alkylthioalkylgruppe, deutlich zurückgehen.

30

Die Herstellung monomerer Alkylthioalkylester polymerisierbarer α, β -ungesättigter Monocarbonsäuren von Alkylthioalkanolen mit 3 bis 30 (vorzugsweise 35 8 bis 15) Kohlenstoffatomen ohne Verwendung der teuren und außerdem schwierig zu handhabenden Chloride dieser

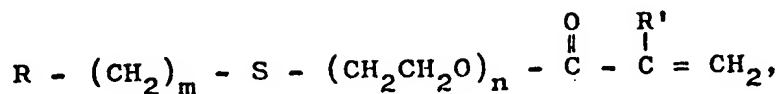
Monocarbonsäuren, sondern durch Umesterung von Estern dieser Carbonsäuren mit den Alkylthioalkanolen wird auch in der US-PS 31 09 021 beansprucht.

5 Da die bekannten schwefelhaltigen Polyacrylate die angegebenen Nachteile aufweisen, besteht ein Interesse an Verbindungen mit günstigeren Eigenschaften aus leicht zugänglichen Monomeren. Daraus ergab sich die Aufgabe, derartige Polymere zu finden.

10 Da diese gewünschten Polymeren neu sind, bestand die Aufgabe der Erfindung auch darin, ein einfaches Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung derartiger Poly[thioetheralkyl(meth-)acrylate] mit aromatischen Gruppen in den Polymerseitenketten ermöglicht.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst, indem man die ebenfalls nicht vorbeschriebenen Monomeren mit einer polymerisierbaren Acrylsäure- oder Methacrylsäure-
20 gruppe und Thioetheralkoholen, die durch Addition von mindestens einem und höchstens drei Ethylenoxidmolekülen an Arylmercaptane und Arylmethylmercaptane hergestellt werden können, als Esterkomponente nach
25 an sich bekannten Verfahren der radikalischen Polymerisation durch Zusatz geeigneter Initiatoren in Masse, in Lösung oder in Emulsion in neue Homo- bzw. bei Anwesenheit geeigneter Comonomerer wie radikalisch polymerisierbarer Vinylverbindungen, z. B. Acryl-
30 und Methacrylsäureester, Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol, in Copolymere überführt.

Die zu polymerisierenden Monomeren haben die allgemeine Formel



5

in der $m = 0$ oder 1 , vorzugsweise 0 , $n = 1$ bis 3 ,
 $R' = H$ oder CH_3 und R einen aromatischen Rest, wie
 Phenyl- oder Naphthylgruppen, vorzugsweise Phenyl-
 gruppen, die ggf. auch die Herstellung der Monomeren
 bzw. Polymeren nicht störende Substituenten, wie
 z. B. Alkylgruppen oder Chloratome, enthalten können,
 bedeutet. Bevorzugt sind Polyacrylate und Polymeth-
 acrylate von Thioetheralkoholen, die durch Oxethylierung
 des Thiophenols entstehen.

10

15

Die Polymerisationen können in Masse, in Lösung oder
 in Emulsion durchgeführt werden (Houben-Weyl,
 "Methoden der Organischen Chemie" Band XIV/1 (1961)
 1010 ff.) oder H. Rauch-Puntigam, T. Völker,
 "Acryl- und Methacrylverbindungen" (Springer-Verlag,
 1967). Überraschenderweise tritt bei der Polymerisation
 trotz der aliphatischen Segmente in Nachbarschaft zum
 Schwefelatom in den Monomeren keine Vernetzung ein.

20

25

Als Lösungsmittel kommen organische Verbindungen in-
 frage, die die Monomeren und nach Möglichkeit auch die
 Polymeren lösen, die den Ablauf der Polymerisation nicht
 durch Übertragungs- oder Kettenabbruchreaktionen stören
 und die sich nach beendeter Polymerisation leicht
 entfernen lassen, beispielsweise aliphatische und
 aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Carbonsäureester.
 Die Lösungspolymerisation wird angewandt, wenn bei den
 üblichen Monomerkonzentrationen von 30 bis 60 % für
 den vorgesehenen Einsatz der Polymeren ausreichend hohe
 Molekulargewichte von etwa 15 000 bis 500 000 erzielt
 werden.

30

35

Für die Lösungspolymerisation und die aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme häufig nur schwierig beherrschbare Massepolymerisation können die bekannten Initiatoren radikalischer Polymerisationen mit Peroxid-, Hydroperoxid- oder Azogruppen, wie z. B. Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid oder Azodiisobutyronitril (AIBN) u. a., eingesetzt werden.

Azogruppenhaltige Initiatoren sind bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Azodiisobutyronitril. Die Menge an Initiator richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht und bewegt sich zwischen 0,005 und 2 %, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 %, bezogen auf die eingesetzten Monomeren. Da die Zersetzungsgeschwindigkeit derartiger Initiatoren temperatur- und z. T. lösungsmittelabhängig ist, ist eine für den speziellen Fall optimale Menge unter Berücksichtigung der vorgesehenen Reaktionsführung und Reaktionstemperaturen festzulegen. Die Reaktionstemperaturen sind in Abhängigkeit vom benutzten Initiator zu wählen. Bevorzugt wird bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C gearbeitet.

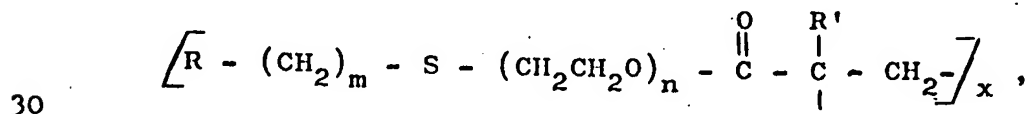
Zweckmäßig ist oft die Herstellung der Homo- und Copolymeren durch Emulsionspolymerisation. Als Emulgatoren sind u. a. Alkylsulfonate (wie Natriumstearylsulfonat), aber auch Alkylsulfate (wie Natriumlaurylsulfat) sowie Salze von aliphatischen Carbonsäuren (wie Natriumlaurat oder Natriumpalmitat) in einer Konzentration von 0,3 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent (bezogen auf eingesetztes Monomeres), geeignet. Als Katalysatoren eignen sich die bei der Emulsionspolymerisation üblichen wasserlöslichen Verbindungen, wie Persulfate, gegebenenfalls kombiniert mit einer reduzierenden Komponente (wie wasserlösliches Bisulfit), Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls kombiniert mit reduzierenden Komponenten (wie Bisulfit, Hydrazin oder Ascorbinsäure); auch können Kombinationen aus den genannten Katalysatoren eingesetzt

werden, gegebenenfalls in Gegenwart aktivierender Zusätze (wie Kupfersalze, welche gegebenenfalls zu komplexieren sind). Auch wasserlösliche Azoinitiatoren (wie 2.2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid oder ähnliche in der Literatur (z. B. Nuyken, Kerber, Makromol. Chem. 179 (1978) 2845) beschriebene Verbindungen sind verwendbar. Von den aufgeführten Initiatoren sind wasserlösliche Azoinitiatoren bevorzugt, insbesondere 2.2'-Azobis-[2-amidinopropan]-dihydrochlorid.

Es werden die üblichen Konzentrationen angewandt, d. h. im allgemeinen 0,05 bis 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent. Die Temperatur beträgt bei den Emulsionspolymerisationen im allgemeinen 35 bis 90 °C, vorzugsweise 50 bis 70 °C. Das Phasenverhältnis Monomer/Wasser kann sich im Bereich 1 : 10 bis 1 : 1,5 bewegen.

Alle Polymerisationen werden bevorzugt in Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff durchgeführt, wobei bei den Emulsionspolymerisationen zusätzlich auf die Einhaltung eines solchen pH-Wertes zu achten ist, bei dem die benutzten Emulgatoren wirksam bleiben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren neuen schwefelhaltigen Polymerisate aus Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure haben die allgemeine Formel



in der $m = 0$ oder 1 , vorzugsweise 0 , $n = 1$ bis 3 , R = aromatischer Rest, wie Phenyl- oder Naphthylgruppen, vorzugsweise Phenylgruppen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, wie beispielsweise durch Alkylgruppen oder Chloratome, $R' = H$ oder CH_3 und $x = 50$ bis $5\,000$ bedeuten, insbesondere

Poly-[2-phenylmercaptoethylacrylat]
Poly[2-(2'-phenylmercaptoethoxy)-ethylacrylat]
Poly[2-[2'-(2"-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethyl-
acrylat]

- 5 Poly-[2-phenylmercaptoethylmethacrylat]
Poly-[2-(2'-phenylmercaptoethoxy)-ethylmethacrylat]
Poly[2-[2'-(2"-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethyl-
methacrylat]

10 sowie Copolymere, beispielsweise mit (Meth-)Acryl-
säureestern oder Styrol.

- 15 Die polymeren Acrylsäureester und Methacrylsäureester
aromatischer Thioetheralkohole haben überraschend
hohe Brechungsindizes bei gleichzeitig niedrigen
Glastemperaturen. Bemerkenswert hoch ist auch die
20 unerwartet hohe thermische Beständigkeit. Ein weiterer
nicht voraussehbarer Vorteil der erfindungsgemäßen
Polymeren besteht darin, daß sie im Gegensatz zu
den Polymethacrylaten aliphatischer Mercaptane
praktisch nicht vernetzt sind. Sie können mit Stabili-
satoren und anderen Zuschlägen versehen werden und
sind wegen ihrer besonderen Eigenschaften für ver-
schiedene Anwendungen geeignet:
- 25 So können z. B. aufgrund der hohen Brechungsindizes der
Monomeren die erhaltenen Copolymerisate mit geeigneten
Comonomeren zur Herstellung von Kunststoffoptik-
teilen verwandt werden. Andererseits können die er-
findungsgemäßen Polymeren im Oberflächenschutz einge-
30 setzt werden, wobei die Thioethergruppe eine fungizide
Wirkung erwarten läßt, die aufgrund des hohen Molekular-
gewichtes lange anhalten sollte.

- 35 Die in den Beispielen an den Polymeren gemessenen
Molekulargewichte wurden an Polystyrolgelen durch
Gelchromatographie von THF-Lösungen ermittelt, wobei
die Auswertung anhand einer für Polystyrol geprüften
Eichbeziehung vorgenommen wurde.

Durch NMR-Spektroskopie wurde die Konstitution der neuartigen Polymeren anhand der Lage und der Intensitätsverhältnisse der Signale gesichert.

5 Glastemperaturen wurden mit der DSC-Methode bestimmt.

Hinweise auf die thermische Beständigkeit der Polymere wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie (in Stickstoffatmosphäre) erhalten.

10

Für die im folgenden beschriebenen Polymerisationsversuche wurden ausschließlich Monomere mit einem Gehalt von weniger als 2,5 % (gaschromatographisch nachweisbarer) Beimengungen von Homologen mit höherem bzw. geringerem Oxethylierungsgrad eingesetzt.

15

Beispiel 1

Herstellung von Oxethylaten des Thiophenols, von 20 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat und von Poly-[2-phenylmercaptoethylacrylat]

a) Herstellung von Oxethylaten des Thiophenols

25 In einem 5 l-Autoklaven werden 1,668 kg Thiophenol vorgelegt und darin 1,3 g Natriumhydroxid suspendiert. Unter Rühren wird aufgeheizt und bei 130 bis 140 °C 1,332 kg Ethylenoxid bei max. 2 bar zugesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wird abgekühlt, eine zum 30 basischen Katalysator äquivalente Menge Eisessig zugesetzt und das Gemisch der entstandenen Oxethylate zunächst am Rotavapor von gebildetem Natriumacetat abgetrennt. Die durch Ethylenoxidaddition an Thiophenol gebildeten Oxethylate mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten 35 lassen sich durch Fraktionierung an einer mit Metallfüllkörpern (3 x 3 mm) beschickten Kolonne in die einzelnen Thioetheralkohole auftrennen:

- 2-[Phenylmercapto]ethanol (TPE01); Sdp. 140 °/10 mbar;
 $n_D^{20} = 1.5920$,
2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]ethanol (TPE02);
Sdp. 112 °/0,09 mbar; $n_D^{20} = 1.5658$,
5 2{2'-[2"-Phenylmercaptoethoxy]ethoxy}ethanol (TPE03);
Sdp. 135 °/0,02 mbar; $n_D^{20} = 1.5489$.

b) Herstellung von 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat

- 10 In einem mit Innenthermometer, Kapillare und auf-
gesetzter Kolonne (30 cm Länge; 3 x 3 mm-Metallfüllkörper)
ausgerüsteten Dreihalskolben werden 2 Mol (308,6 g)
2-Phenylmercaptoethanol (TPE01), 8 g 2,2'-Methylen-
bis(6-tert.butyl-4-methyl-phenol) (BKF) und 5 g
15 Kupferpulver vorgelegt. Nach Zusatz von 5 Mol (500 g)
Ethylacrylat und 10 cm³ Titan-tetrabutylat wird die
Apparatur mehrfach evakuiert und der Unterdruck jeweils
mit Inertgas (Stickstoff oder Argon) aufgehoben.
Anschließend wird der Druck in der Apparatur auf ca.
20 280 mbar eingestellt und der Kolbeninhalt mit einem
Ölbad beheizt. Die Siedekapillare wird mit Inertgas
abgedeckt. Am Kopf der Kolonne geht ein Ethanol/
Ethylacrylat-Azeotrop über. Durch Absenken des Druckes
im Laufe der Reaktion bis auf ca. 210 mbar wird ein
25 Überschreiten einer Sumpftemperatur von 75 °C vermieden.
Nachdem eine gaschromatographische Analyse den weit-
gehenden Umsatz des eingesetzten Thioetheralkohols
anzeigt (nach ca. 12 Stunden Reaktionszeit), werden
dem Reaktionsgemisch 250 g Dibenzylbenzol oder Sili-
30 konöl zugesetzt, unumgesetztes Ethylacrylat unter
vermindertem Druck entfernt und der verbleibende
Rückstand über eine geeignete Destillationsvorrichtung
von nichtflüchtigen Anteilen befreit. Dabei wird
in den Vorlagen jeweils eine geringe Menge Stabilisator
35 (z. B. zwischen 5 und 100 mg BKF) vorgelegt. Die
Reinheit des erhaltenen Destillats wird gaschromato-
graphisch bestimmt (97,9 %).

3321502

- 13 - 15

O.Z. 3895

Ausbeute: 375 g 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat
(TPE01AC) ($\hat{=}$ 88,2 % d. Th.);
Sdp. 100 °/0,05 mbar; $n_D^{20} = 1.5581$.

5 c) Polymerisation des 2-[Phenylmercapto]-ethylacrylates
(Abk.: TPE01AC)

10 In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler
und Inertgasanschluß werden in 50 ml Essigsäure-
ethylester 25 g 2-[Phenylmercapto]ethylacrylat
(Sdp. 100 °/0,05 mbar; $n_D^{20} = 1.5581$) gelöst und mit
23 mg Azodiisobutyronitril (Abk.: AIBN) versetzt.
Unter Rühren wird in Stickstoffatmosphäre auf ca.
80 °C erwärmt. Sobald die Reaktion in Gang kommt,
15 wird die Zusatzheizung vorübergehend entfernt.
Bei Anzeichen für ein Geringerwerden der Polymerisa-
tionswärme (nach 5 bis 10 Minuten) wird das Reaktions-
gemisch für weitere 3 1/2 Stunden bei 80 bis 90 °C
gehalten. Anschließend wird das gebildete Polymer
20 durch Fällung in einem Überschuß von Isopropanol iso-
liert oder der als Lösemittel benutzte Essigsäureethyl-
ester unter Inertgas weitgehend abgezogen. Der zurück-
bleibende polymere, meist klebrige Rückstand wird
zweimal für mindestens 3 1/2 Stunden mit je 100 ml
25 Isopropanol ausgekocht, um evtl. unumgesetztes Monomeres
aber auch Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht zu
entfernen. Das Isopropanol wird jeweils nach dem
Erkalten abgegossen. Der polymere Rückstand wird bei
50 °C im Vakuum mindestens 4 Stunden getrocknet und
30 von anhaftenden Lösemittelresten befreit, ehe die
verschiedenen physikalischen Untersuchungen zur
Charakterisierung der neuartigen Polymeren durchgeführt
werden.

35 Ausbeute: 22,5 g Poly-[2-phenylmercaptoethylacrylat]
($\hat{=}$ 90 % d. Th.).

Die Konstitution wird durch das in Deutero-Dimethylformamid aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum bestätigt:

- 5 H (aromat.) 7.30 ppm H ($\text{CH}/\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2,48/1,71/- ppm
 H ($-\text{COOCH}_2-$) 4,21 ppm
 H ($-\text{SCH}_2-$) 3,19 ppm

Das Polymere weist bei einem Molgewicht M_w von 310 000 ($M_n = 63\ 400$; Uneinheitlichkeit $U = 3,9$) eine Glasatemperatur $T_g = -13^\circ\text{C}$, einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5998$ (Abbe-Zahl 31.1) und einen Zersetzungsbereich von 371 bis 426°C (bei der Thermogravimetrie unter Stickstoff) auf.

15 Man erhält vergleichbare Ergebnisse, wenn man das gebildete Polymer durch Umfällen (Essigester/Isoopropanol) reinigt.

Beispiel 2

Poly-[2-/2'-phenylmercaptoethoxy]ethylacrylat]

20

In der in Beispiel 1c geschilderten Arbeitsweise werden 8,14 g 2-[2'-Phenylmercaptoethoxy]-ethylacrylat (Sdp. $137^\circ/0,02\text{ mbar}$; $n_D^{20} = 1.5469$) in 30 ml Essigsäureethylester gelöst und nach Zusatz von 26,6 mg AIBN als Initiator polymerisiert (Polymerisationszeit 4 Stunden) und aufgearbeitet.

25

Ausbeute: 7,6 g Polymer (d. h. 93 % der Th.)

^1H -NMR (in Deuterodimethylformamid):

30

H (aromat.) 7,29 ppm. H ($-\text{OCH}_2-$) 3,60 ppm
 H ($-\text{COOCH}_2-$) 4,17 ppm H ($-\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$) 2,44/1,78/- ppm
 H ($-\text{SCH}_2-$) 3,12 ppm

35

Das Polymere weist bei einem Molgewicht von $M_w = 71\ 500$ ($M_n = 15\ 000$; $U = 3,8$) eine Glasatemperatur von $T_g = -25^\circ\text{C}$, einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5734$

3321502

- 15 - 17

O.Z. 3895

(Abbe-Zahl 33,6) und einen Zersetzungsbereich von 360 bis 444 °C (unter Stickstoff) auf.

Beispiel 3

5

Poly-[2-[2'-(2"-phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethyl-acryla

In der in Beispiel 1c. beschriebenen Arbeitsweise werden 10,47 g 2-[2'-(2"-Phenylmercaptoethoxy)ethoxy]ethylacryl (Sdp. 167 °/0,1 mbar; $n_D^{20} = 1.5352$) in 50 ml Essigsäure-ethylester gelöst und mit 18,2 mg AIBN als Initiator polymerisiert. Es werden nach der Aufarbeitung 9,1 g Polymer (= 87 % d. Th.) isoliert. (Polymerisationszeit 4,5 Stdn).

15

¹H-NMR (in Tetrachlorkohlenstoff):

H (aromat.) 7,15 ppm H (-OCH₂-) 3,52 ppm
H ((-COOCH₂-) 4,08 ppm H (-CH/CH₂/CH₃) 2,30/1,65/- ppm
20 H (-SCH₂-) 2,97 ppm

Das Polymere weist bei einem Molekulargewicht von $M_w = 63\,400$ ($M_n = 17\,100$; U = 36,1) eine Glasstemperatur von $T_g = -34$ °C, einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5617$ (Abbe-Zahl 35,1) und einen Zersetzungsbereich von 362 bis 443 °C (unter Stickstoff) auf.

25

Beispiel 4

30 Poly-[2-phenylmercaptoethylmethacrylat]

In der in Beispiel 1c beschriebenen Arbeitsweise werden in 30 ml Essigsäureethylester 9,0 g 2-Phenylmercaptoethylmethacrylat (Sdp. 102 °/0,03 mbar; $n_D^{20} = 1.5510$) gelöst, mit 24,4 mg AIBN versetzt und binnen 3 3/4 Stunden polymerisiert. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Polymerisat (7,8 g $\hat{=}$ 87 % d. Th.) weist nach dem Trocknen folgende Kennwerte auf:

35

¹H-NMR (in Deuteriochloroform)H (aromat.) 7,25 ppm H (CH/CH₂/CH₃) -/1,85/0,95 ppmH (-COOCH₂-) 4,09 ppm5 H (-SCH₂-) 3,07 ppmDas Molekulargewicht des Polymeren beträgt $M_w = 92\,900$ $(M_n = 31\,600; U = 1,9)$. Die Glasstemperatur liegt bei $T_g = +24\,^{\circ}\text{C}$, der Brechungsindex bei $n_D^{20} = 1.6039$

10 (Abbe-Zahl 31,9) und der Zersetzungsbereich des

Polymeren bei 306 bis 380 $^{\circ}\text{C}$ (unter Stickstoff).Beispiel 5

15 Poly-[2-(2'-phenylmercaptoethoxy-)ethylmethacrylat]

In der in Beispiel 1c beschriebenen Arbeitsweise werden

14,7 g 2-(2'-Phenylmercaptoethoxy-)ethylmethacrylat

(Sdp. 133 $^{\circ}$ /0,07 mbar; $n_D^{20} = 1.5408$) in 30 ml Essig-

20 säureethylester durch Initiierung mit 23,5 mg AIBN

binnen 4,5 Stunden polymerisiert und anschließend aufge-

arbeitet. Es werden 14,0 g Polymer (= 95 % d. Th.) er-

halten, an dem die folgenden Daten gemessen werden:

25 ¹H-NMR (in Deuteriochloroform):H (aromat.) 7,26 ppm H (-OCH₂-) 3,58 ppmH (-COOCH₂-) 4,05 ppm H (CH/CH₂/CH₃) -/1,89/0,99 ppmH (-SCH₂-) 3,15 ppm

30

Molekulargewicht $M_w = 232\,000$ ($M_n = 56\,900; U = 3,1$);Glasstemperatur $T_g = -8\,^{\circ}\text{C}$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5808$ (Abbe-Zahl 34,9); Zersetzungsbereich 309 bis 386 $^{\circ}\text{C}$

(unter Stickstoff).

Beispiel 6

19

Herstellung von Poly- $\{2-[2'-(2''\text{-phenylmercaptoethoxy-})$
ethoxy- $\}$ ethylmethacrylat $\}$

5

In der in Beispiel 1c geschilderten Weise werden 15,4 g
2- $[2'-(2''\text{-Phenylmercaptoethoxy-})$ -ethoxy- $\}$ ethylmethacrylat
(Sdp, 159 °/0,1 mbar; $n_D^{20} = 1.5327$) in 30 ml Essigsäure-
ethylester gelöst und mit 23,0 mg AIBN als Initiator
10 versetzt. Nach Polymerisation (3,5 Stunden) und Aufar-
beitung werden 14,9 g Polymer (d. h. 97 % d. Th.)
erhalten, das wie folgt charakterisiert wird:

 $^1\text{H-NMR}$ (in Deuterochloroform)

15

H (aromat.) 7,26 ppm H (-OCH₂-) 3,60 ppm
H (-COOCH₂-) 4,07 ppm H (CH/CH₂/CH₃) -/1,87/1,00 ppm
H (-SCH₂-) 3,08 ppm

20

Molekulargewicht $M_w = 233\ 000$ ($M_n\ 48\ 800$; $U = 3,8$);
Glastemperatur $T_g = -33\ ^\circ\text{C}$; Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5579$
(Abbe-Zahl 35,5); Zersetzungsbereich 281 bis 365 °C
(unter Stickstoff).

25

Beispiel 7

30

In der in Beispiel 1c beschriebenen Arbeitsweise werden
25,8 g 2- $[$ Phenylmercapto $\}$ -ethylacrylat (gaschromat.
Reinheit: 93,1 %) in 50 ml Essigsäureethylester gelöst
und nach Zusatz von 22,3 mg Dibenzoylperoxid als Initiator
polymerisiert. Nach 4stündiger Polymerisation bei 90 bis
100 °C und Aufarbeitung (in der in Beispiel 1c geschilder-
ten Weise) unter Ausfällen, Auskochen des Niederschlages
mit Isopropanol und mehrstündigem Trocknen bei 50 °C
35 im Vakuum werden 5,7 g Polymer ($\hat{=}$ 23,8 % d. Th.) erhalten.

Es weist die folgenden Kenndaten auf:

Molekulargewicht $M_w = 1\,020\,000$ ($M_n = 42\,800$; Uneinheitlichkeit $U = 22,9$), Glastemperatur $T_g = +18\,^{\circ}\text{C}$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5971$ (Abbe-Zahl 33,2).

5

$^1\text{H-NMR}$ (in Chloroform):

H (aromat.) 7,4 ppm
H (-COOCH₂-) 4,2 ppm H (-CH/CH₂/CH₃) 1,3 bis 2,5 ppm
10 H (-SCH₂-) 3,1 ppm

Beispiel 8

In der in Beispiel 1c beschriebenen Arbeitsweise werden
15 25 g 2-[Phenylmercapto]-ethylmethacrylat (gaschromat.
Reinheit: 98,5 %) in 50 ml Essigester unter Zusatz
von 18,2 mg Dibenzoylperoxid binnen 4 Stunden bei 90
bis 100 $^{\circ}\text{C}$ polymerisiert und das Polymerisat in der
beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es werden 3,7 g
20 ($\hat{=}$ 15,0 % d. Th.) Polymer erhalten, das ein Molekular-
gewicht $M_w = 1\,760\,000$ ($M_n = 220\,000$; $U = 7,0$),
eine Glastemperatur $T_g = +18\,^{\circ}\text{C}$ und einen Brechungsindex
 $n_D^{20} = 1.6018$ (Abbe-Zahl 31,8) aufweist. Die angenommene
Struktur des Polymeren wird durch das Kernresonanz-
25 spektrum gestützt:

$^1\text{H-NMR}$ (in Chloroform)

H (aromat.) 7,4 ppm H (-CH/CH₂/CH₃) 0,8 bis 2,0 ppm
30 H (-COOCH₂-) 4,2 ppm
H (-SCH₂-) 3,2 ppm

Beispiel 9

In der in Beispiel 1c beschriebenen Arbeitsweise werden
35 in 50 ml Essigester 4,8 g 2-[Phenylmercapto]-ethylacrylat
(Reinheit 93,1 %) und 20,0 g Styrol unter Zusatz von
21,7 mg Azodiisobutyronitril (AIBN) bei 85 bis 90 $^{\circ}\text{C}$

copolymerisiert. Nach üblicher Aufarbeitung werden 10,4 g Polymer (42,5 % d. Th.) erhalten, das bei einem Molekulargewicht von $M_w = 153\ 000$ ($M_n = 55\ 100$; $U = 1,8$) und einer Glas temperatur von $T_g = 67^\circ\text{C}$ nach dem

5 Ergebnis kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen aus einem Copolymerisat von Styrol und 2- [Phenylmercapto] -ethylacrylat besteht:

$^1\text{H-NMR}$ (in Chloroform)

10

H (aromat.) 7,4; 7,2; 6,7; ppm H ($\text{CH/CH}_2/\text{CH}_3$) 1,0 bis
H ($-\text{COOCH}_2-$) ca. 3,8 ppm 2,5 ppm
H ($-\text{SCH}_2-$) ca. 2,7 ppm

15

Das Intensitätsverhältnis der aromatischen Protonen vom Styrolgrundkörper und der Ester- CH_2 -gruppen entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 75 : 25.

20

Beispiel 10

25

Beispiel 9 wird mit dem Unterschied wiederholt, daß 20,1 g 2- [Phenylmercapto] -ethylacrylat (Reinheit: 93,1 %) und 5,1 g Styrol in Gegenwart von 19,5 mg AIBN copolymerisiert werden. Dabei werden 17,8 g (74,8 % d. Th.) Polymerisat erhalten. Dieses weist folgende Kenndaten auf: Molekulargewicht $M_w = 119\ 000$ ($M_n = 32\ 500$; $U = 2,7$) Glas temperatur $T_g = -7^\circ\text{C}$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5978$ (Abbe-Zahl 32,3).

30

$^1\text{H-NMR}$ (in Chloroform):

35

H (aromat.) 7,4; 7,2; 6,8 ppm
H ($-\text{COOCH}_2-$) ca. 3,9 ppm
H ($-\text{SCH}_2-$) ca. 2,9 ppm
H ($\text{CH/CH}_2/\text{CH}_3$) 1,0 bis 2,5 ppm

Das Intensitätsverhältnis der aromatischen Protonen des Styrolgrundkörpers und der Ester-CH₂-gruppen entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 21 : 79.

5

Beispiel 11

Beispiel 9 wird mit dem Unterschied wiederholt, daß neben 20,5 g 2-[Phenylmercapto]-ethylacrylat (Reinheit: 93,1 %) anstelle von Styrol 5,1 g Butylacrylat eingesetzt werden und daß 18,8 mg AIBN als Initiator verwandt werden. Das nach vierstündiger Polymerisation, üblicher Aufarbeitung und Trocknung erhaltene Polymerisat (23,7 g $\hat{=}$ 98,0 % d. Th.) wird wie folgt charakterisiert:

Molekulargewicht $M_w = 342\ 000$ ($M_n = 35\ 100$; $U = 8,8$)
Glastemperatur $T_g = -30\ ^\circ\text{C}$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5663$
(Abbe-Zahl 33,3).

15

¹H-NMR (in Chloroform)

20

H (aromat.) 7,4 ppm H (CH/CH₂/CH₃) 0,8 bis 2,5 ppm
H (-COOCH₂-) 4,3; 4,1 ppm
H (-SCH₂-) 3,2 ppm

25

auf:

Das Intensitätsverhältnis der Protonen der -SCH₂-Gruppe und der CH₃-Gruppe entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 81 : 19.

Beispiel 12

30

Beispiel 9 wird unter Einsatz von 5,3 g 2-[Phenylmercapto]-ethylacrylat (Reinheit: 93,1 %) und 20,0 g Butylacrylat wiederholt, die in Gegenwart von 21,6 mg AIBN polymerisiert werden. Es werden 22,8 g Polymerisat ($\hat{=}$ 91,4 % d. Th.) erhalten.

35

Molekulargewicht $M_w = 299\ 000$ ($M_n = 61\ 500$; $U = 3,9$)
Glastemperatur $T_g = -38\ ^\circ\text{C}$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4903$
(Abbe-Zahl 49,0).

3321502

23
- 27 -

O.Z. 3895

¹H-NMR (in Chloroform)

H (aromat.) 7,4 ppm H (CH/CH₂/CH₃) 0,8 bis 2,5 ppm
H (-COOCH₂-) 4,3; 4,1 ppm
5 H (-SCH₂-) 3,2 ppm

Das Intensitätsverhältnis der Protonen der -SCH₂-Gruppe und der CH₃-Gruppe entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 19 : 81.

10

Beispiel 13

In der im Beispiel 1c beschriebenen Arbeitsweise werden in 50 ml Essigester 20,0 g 2-[Phenylmercapto]-ethyl-
15 methacrylat (TPEO1MAC) (Reinheit 98,4 %) mit 5,0 g Butylacrylat bei 80 bis 90 °C copolymerisiert. Als Initiator dient AIBN (16,1 mg). Nach fünfstündiger Polymerisation werden 23,3 g Polymerisat erhalten (≅ 94,4 % d. Th.). Es weist folgende Kennwerte auf:
20 Molekulargewicht $M_w = 231\ 000$ ($M_n = 79\ 000$; $U = 1,9$)
Glastemperatur $T_g = +4\ ^\circ\text{C}$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5779$ (Abbe-Zahl 34,0).

¹H-NMR (in Chloroform)

25

H (aromat.) 7,4 ppm H (CH/CH₂/CH₃) 0,8 bis 2,5 ppm
H (-COOCH₂-) 3,8 bis 4,4 ppm
H (-SCH₂-) 3,2 ppm

30

Das Intensitätsverhältnis der Protonen der -SCH₂-Gruppe und der Ester-CH₂-Gruppen entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 80 : 20.

Beispiel 14

- Beispiel 13 wird unter Einsatz von 5,0 g 2-[Phenylmercapto]-ethylmethacrylat (TPEOIMAC) und 20,2 g Butylacrylat wiederholt, wobei 16,3 mg AIBN zur Initiierung verwandt werden. Das nach fünfstündiger Polymerisation erhaltene Polymerisat ($\hat{=}$ 75,2 % d. Th.) wird durch Abziehen des Essigesters, zweifaches Auskochen mit je 75 ml Isopropylalkohol und Trocknen (i. V. bei 50 °C) erhalten. (Dem Isopropylalkohol werden zur Vervollständigung der Fällung 100 ml Methanol zugesetzt.) Folgende Werte werden bei der Charakterisierung des Polymeren ermittelt:
- Molekulargewicht $M_w = 289\ 000$ ($M_n = 95\ 500$; $U = 2,0$)
Glastemperatur $T_g = -31$ °C, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4931$ (Abbe-Zahl 44,8).

 $^1\text{H-NMR}$ (in Chloroform)

- H (aromat.) 7,4 ppm H (CH/CH₂/CH₃) 0,8 bis 2,5 ppm
H (-COOCH₂-) 3,8 bis 4,3 ppm
H (-SCH₂-) 3,2 ppm

- Das Intensitätsverhältnis der Protonen der -SCH₂-Gruppe und der Ester-CH₂-Gruppen entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 23 : 77.

Beispiel 15

- Beispiel 13 wird unter Einsatz von 5 g Styrol (anstelle von Butylacrylat), 20,0 g 2-[Phenylmercapto]-ethylmethacrylat und 21,6 mg AIBN wiederholt. Es werden 13,1 g Polymerisat ($\hat{=}$ 53,1 % d. Th.) nach der beschriebenen Aufarbeitung erhalten. Folgende Werte werden daran gemessen:
- Molekulargewicht $M_w = 170\ 000$ ($M_n = 58\ 300$; $U = 1,9$)

3321502

- 25 -

O.Z. 3895

Glastemperatur $T_g = +35^\circ\text{C}$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,6041$
(Abbe-Zahl 31,8).

$^1\text{H-NMR}$ (in Chloroform)

5

H (aromat.) 7,1; 7,4 ppm H (CH/CH₂/CH₃) 0,8 bis 2,8 ppm
H (-COOCH₂-) 4,2 ppm
H (-SCH₂-) 3,2 ppm

10

Das Intensitätsverhältnis der aromatischen Protonen des Styrols zu den Protonen der -SCH₂-Thioether-gruppierung entspricht einem Verhältnis der eingesetzten Monomeren von 42 : 58.

15

Beispiel 16

20

In einem mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden 76 Gewichtsteile (371,6 g) Wasser, 0,24 Gewichtsteile C₁₂-/C₁₄-Alkylbenzolsulfonat (in Form einer 12,5 %igen Lösung) und 20 Gewichtsteile (100 g) 2-Phenylmercaptoethylacrylat (TPEO1AC) vorgelegt. Der Tropftrichter wird mit einer Lösung von 0,2 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 20 g Wasser beschickt.

25

10 % (2,02 g) dieser Initiatorlösung werden dem Monomer-Wasser-Gemisch zugesetzt und der Inhalt des Dreihalskolbens unter Rühren binnen 25 Minuten auf 60 °C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der Rest der Initiatorlösung portionsweise (1,5 ml/10 Minuten)

30

über 2 Stunden verteilt zugesetzt und anschließend die entstandene Emulsion weitere 30 Minuten bei 60 °C gehalten. Der weiße Latex weist einen Feststoffgehalt von 19,7 %, eine Oberflächenspannung von 49,5 $\frac{\text{mN}}{\text{m}}$, eine Trübe von 41 % (gemessen an einer 0,025 %igen

35

Lösung) und 0,018 % Restmonomer auf, d. h. das eingesetzte Monomer ist nahezu vollständig polymerisiert worden.

Beispiel 17

Beispiel 16 wird mit dem Unterschied wiederholt,
daß als Monomer anstelle von 2-Phenylmercaptoethyl-
acrylat 100 g des entsprechenden 2-Phenylmercapto-
ethylmethacrylates (TPEO1MAC) unter sonst unveränderten
Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Auch bei der
Umsetzung dieses Monomeren bildet sich ein weißer
Latex mit den folgenden Kennwerten: 19,8 % Feststoff-
gehalt; Oberflächenspannung $51,1 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$; 25 % Trübe;
Spuren Restmonomer.